

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-329861

(43)Date of publication of application : 29.11.1994

(51)Int.Cl.

C08L 27/12
C08K 5/14
C08L 27/10
C08L 29/10
// C08F259/08

(21)Application number : 05-140068

(71)Applicant : ASAHI GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 19.05.1993

(72)Inventor : KANEKO TAKEO
SUGITANI KAZUTOSHI
SAITO MASAYUKI
HIRAI HIROYUKI

(54) FLUORINE-CONTAINING RUBBER COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title composition which gives vulcanized products of high resistance to engine oil containing amine additives and excellent low-temperature properties by using two kinds of fluorine rubber, an organic peroxide and an unsaturated polyfunctional compound.

CONSTITUTION: The objective composition comprises (A) a fluorine rubber prepared by copolymerization of vinylidene fluoride, tetrafluoroethylene and propylene, (B) another fluorine rubber prepared by copolymerization of a I or Br-containing monomer such as 4-bromo-3,3,4,4-tetrafluorobutene-1, perfluoroalkyl vinyl ether and a fluorine-containing unsaturated monomer such as vinyl fluoride, (C) an organic peracid such as benzoyl peroxide, and (D) an unsaturated polyfunctional compound, preferably triallyl cyanurate. It is preferred that the components A and B are used at an (95-10)/(5-90) A/B weight ratio and components C and D are used in amounts of 0.5 to 5 pts.wt. and 1 to 10 pts.wt., based on the total 100 pts.wt. of components A and B, respectively.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-329861

(43) 公開日 平成6年(1994)11月29日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 27/12	L G G			
C 0 8 K 5/14	K J J			
C 0 8 L 27/10	L F X			
29/10	L G Z			
// C 0 8 F 259/08	M Q J			

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平5-140068

(22) 出願日 平成5年(1993)5月19日

(71) 出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72) 発明者 金子 武夫

神奈川県川崎市幸区塚越3丁目474番地2

旭硝子株式会社玉川分室内

(72) 発明者 杉谷 和俊

神奈川県川崎市幸区塚越3丁目474番地2

旭硝子株式会社玉川分室内

(72) 発明者 斉藤 正幸

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(74) 代理人 弁理士 泉名 謙治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 含フッ素ゴム組成物

(57) 【要約】

【構成】フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレンおよびプロピレンを共重合して得られるフッ素ゴム、ヨウ素または臭素を含有する単量体、パーフルオロアルキルビニルエーテルおよび少なくとも1種のフッ素含有の不飽和単量体を共重合して得られるフッ素ゴム、有機過酸化物および不飽和多官能性化合物からなる含フッ素ゴム組成物。

【効果】アミン系の添加剤等が配合された耐熱性の良好なエンジンオイルに対しても優れた性能を有し、さらに低温特性も良好な加硫物を与える。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチンおよびプロピレンを共重合して得られる含フッ素ゴム、

(B) ヨウ素または臭素を含有する単量体、パーフルオロアルキルビニルエーテルおよび少なくとも1種の含フッ素含有の不飽和単量体を共重合して得られる含フッ素ゴム、

(C) 有機過酸化物、

(D) 不飽和多官能性化合物、からなる含フッ素ゴム組成物、

【請求項2】 (A) 成分が主鎖に炭素-炭素不飽和二重結合を有する請求項1記載の含フッ素ゴム組成物、

【請求項3】 (E) 2価の金属水酸化物および2価の金属酸化物から選ばれる少なくとも1種および

(F) 有機チウム化合物を配合してなる請求項1記載の含フッ素ゴム組成物、

【請求項4】 (E) 成分が一般式 $R^1-R^2-R^3-R^4-N \cdot HSO_4$ (R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は同一または異なる炭素数1～20の置換または非置換の1価の脂肪族炭化水素基)で示される有機4級アンモニウム塩である請求項3記載の含フッ素ゴム組成物、

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、有機過酸化物加硫可能な含フッ素ゴム組成物に関し、さらに詳しくは耐エージ性、耐熱性に優れた含フッ素ゴム組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】自動車の高級化に伴い、そこで用いられるエンジンオイルの耐熱性はアミ、系、の老化防止剤等を添加することによりますます向上し、従来のフッ化ビニリデン、およびヘキサフルオロプロピレンを共重合して得られる含フッ素ゴムやフッ化ビニリデン、テトラフルオロエチン、およびヘキサフルオロプロピレンを共重合して得られる含フッ素ゴム材料では耐エージ性に劣るため、耐油性が充分ではなくなってきた。

【0003】一方、フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチンおよびヘキサフルオロプロピレンを共重合して得られる含フッ素ゴムは、他の含フッ素ゴムと比較して、アミ系添加剤等を含有する耐熱性の優れたエンジンオイルに対しても優れた性能を有することが知られているが低温特性が不十分であった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は前述の問題点を解決せしめなされたものであり、アミ系の添加剤等が配合された耐熱性の良好なエンジンオイルに対しても優れた性能を有し、さらに低温特性も良好な含フッ素ゴム材料を提供するものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】すなわち、上記課題は

(A) フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチン、およびプロピレンを共重合して得られる含フッ素ゴム、

(B) ヨウ素または臭素を含有する単量体、パーフルオロアルキルビニルエーテルおよび少なくとも1種の含フッ素含有の不飽和単量体を共重合して得られる含フッ素ゴム、(C) 有機過酸化物、(D) 不飽和多官能性化合物からなる含フッ素ゴム組成物により解決される。

【0006】本発明に用いられる(A)成分のフッ化ビニリデン、テトラフルオロエチン、およびプロピレンを共重合して得られる含フッ素ゴムは、その共重合割合がそれぞれ2～90モル%、5～65モル%、および5～50モル%の範囲であり、好ましくは2～65モル%、20～60モル%、および10～45モル%の範囲である。

【0007】(A)成分の含フッ素ゴムの製造には、塊状重合、懸濁重合、乳化重合、溶液重合など各種重合方式の採用が可能であり、フリーラジカル開始剤を使用する触媒重合法、電離性放射重合法、シラックス系重合法などが適宜採用され得る。

【0008】また、(A)成分の含フッ素ゴムの有機過酸化物による加硫を容易にするために加硫部位としてポリマーの主鎖に脱フッ化水素により炭素-炭素二重結合を導入したり、ヨウ素または臭素含有のモノマーを共重合させてもよい。また、(A)成分には、通常有機過酸化物加硫用に行われる上記の加硫部位が導入されていても、良好な加硫特性が得られ、良好な物性を有する加硫物を得ることができる。その際には、(E)成分および(F)成分を添加することが必要である。

【0009】本発明に用いられる(B)成分の含フッ素ゴムは有機過酸化物加硫での加硫部位となるヨウ素または臭素を含有する単量体、パーフルオロアルキルビニルエーテルおよび少なくとも1種の含フッ素含有の不飽和単量体をそれぞれ0.1～10モル%、12～50モル%および5.0～87.9モル%の割合で共重合することにより得られるものである。

【0010】ここで、含フッ素含有の不飽和単量体としてはフッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、フッ化ビニル、クロロトリフルオロエチレン、等が単独で、または2種以上の混合物として用いられる。

【0011】(B)成分の含フッ素ゴムの製造においては(A)成分と同様の方法が採用される。(A)成分と(B)成分との混合割合は、要求される特性により適宜決定されるものであるが、おおよそ0.5～10、5～90(重量比)の範囲である。

【0012】本発明に用いられる(C)成分の有機過酸化物は、加硫剤として用いられ、 $-O-O-$ 結合を有する有機化合物であり、 α -オキソケタール、 β -アルキル α -オキソイミド、 α -アルカン α -オキソイミド、 α -オキソエ

【0024】本発明において、加硫を行う際の操作は、

従来より通常使用されている操作を採用し得る。例えば、成形型中で加圧しながら加熱する操作が採用され、また押し出し、カレンダーロールなどで成形した後、加熱炉中または蒸気釜中で加熱する操作が採用され得る。

【0025】加硫時の作業条件などは、使用原料や配合に応じて最適条件を選定して行うのが望ましいが、加硫温度は通常100～400℃程度であり、また、加熱時間は特に限定されないが、有機過酸化物の種類や加硫温度に応じて数秒～数時間の範囲で選定される。なお、得られる加硫物の再加熱処理も採用可能であり、物理的性質の向上に役立つものである。例えば、150～250℃温度で、0.5～2.5時間程度の再加熱処理が採用され得るなどである。

【0026】

【実施例】

（合成例1）乳化重合法によりフッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、プロピレンの各単位の共重合割合が3.5/4.0/2.5（モル比）である共重合体を30重量%含有するラテックスを製造した。このラテックスを凝集し、洗浄、乾燥することにより白色の含フッ素ゴムを得た。これを含フッ素ゴム-1として以下で用いた。

【0027】（合成例2）合成例1で得られたラテックスをテトラブチルアンモニウムブロマイドおよびKOH

の存在下に80℃で1時間熱処理し、これを洗浄、乾燥することにより主鎖に二重結合が導入された褐色の含フッ素ゴムを得た。これを含フッ素ゴム-2として以下で用いた。

【0028】（合成例3）乳化重合法によりフッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、パーフルオロメチルビニルエーテル、4-ブプロモ-3,3,4,4-テトラフルオロブテン-1の各単位の共重合割合が5.8/2.3/1.8/1（モル比）である共重合体を30重量%含有するラテックスを製造した。このラテックスを凝集し、洗浄、乾燥することにより白色の含フッ素ゴムを得た。これを含フッ素ゴム-3として以下で用いた。

【0029】（実施例1～4、比較例1～2）表1に示す組成に従い、各種の配合材料を2ロールで均一に混合してゴム組成物を得た。それらを170℃で10分間プレス加硫した後、オーブン中で230℃で2.4時間2次加硫した。得られた加硫物をJIS-K6301に従い、常態物性および耐油性を測定した。結果を表1に示した。表1中、「実」は実施例を、「比」は比較例を示す。

【0030】

【表1】

	実 1	実 2	実 3	実 4	比 1	比 2
含フッ素ゴム-1	70	50	30			
含フッ素ゴム-2				50	100	
含フッ素ゴム-3	30	50	70	50		100
MTカーボン	30	30	30	30	30	30
パーカドックス14 *1	1	1	1	1	1	1
トリアリルイソシアヌレート	3	3	3	3	3	4
キョーワマグ150 *2	3	3	3	3	3	
カルビット *3		3	3	3		4
TBAHS *4	1	1				
DBU *5			1			
常態物性						
硬 さ JIS-A	72	70	70	70	73	69
100%モジュラス Pa	6.8	7.1	7.1	7.0	6.7	7.2
引張り強さ MPa	16.4	17.5	18.0	18.0	16.5	18.5
伸 び (%)	200	190	190	180	190	185
耐油性 *6						
硬さ変化	-1	0	+1	-1	-3	+2
引張り強さ						
変化率 (%)	-20	-22	-30	-22	-18	-45
伸び変化率 (%)	-18	-21	-30	-22	-16	-44
低温特性						
TR-10 (°C)	-14	-19	-24	-19	-8	-29

【0031】*1: 有機過酸化物 (日本油脂製)

*2: 酸化マグネシウム (協和化学工業製)

*3: 水酸化カルシウム (近江化学製)

*4: 硫酸水素アトラピチルアンモニウム

*5: 8-ベンゾイル-1, 8-ジアザビシクロ (5, 4, 0) - 7-ウンデセニウム・p-トルエンスルホン酸塩

*6: トヨタモーターオイル キャッスルグリーンSG,
17.5°C, 70HR

【0032】

【発明の効果】本発明は、アミン系の添加剤等が配合された耐熱性の良好な加硫物を与えるエンジンオイルに対しても優れた性能を有し、さらに低温特性も良好な含フッ素ゴム組成物を提供するものであり、得られた加硫物はその優れた加硫物性に基づき、自動車のラジエーター、エンジン回りのオーリング、ガスケット、シール材、ダイヤフラム、チューブ、ホース等、食品プラントや化学プラント等の同様の部品等の広範囲の用途において極めて有用である。

フロントページの続き

(72)発明者 平井 浩之

千葉県市原市五井海岸10番地 旭硝子株式
会社千葉工場内